

ӘОЖ: 539.1

## ҚООӘ АРНАЛҒАН ЖАҢА АНОДТЫ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІ

Опахай С.

[serikjan\\_0707@mail.ru](mailto:serikjan_0707@mail.ru)

Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ-нің 1 курс магистранты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан  
Ғылыми жетекшісі – Кутербеков К.А

Қазіргі таңда ҚООӘ модельдері анодты материалдар ретінде 8 мол.%  $Y_2O_3$  және тұрақтандырылған  $ZrO_2$  (8-YSZ)/Ni қолданылады. Кеуекті Ni-YSZ анодты материал ретінде оның жоғары өткізгіштігі, құрылымдық тұрақтылығы және ҚООӘ басқа материалдарымен үйлесімдігі сияқты ерекше сипаттамаларына негізделіп қолданылады [1]. Алайда аталған анодты материал бу немесе  $CO_2$  қоса алғанда көмірсутекті отындармен жанасқанда Ni-YSZ металлокерамикасы көміртектерді тұндыруға бейім болады және негізгі ластағыш  $H_2S$  сияқты заттармен уланады. Оған басқа материалдарды қосу немесе потенциалды анодты материалдарды синтездеу аталған жағымсыз қасиеттерді жоюға жол ашады және отын элементтерінің тұрақтылығын арттырады.

Бұл мақалада ҚООӘ негізіндегі электролиттерге арналған жаңа анодтық материалдар ұсынылған кейбір әдеби зерттеулерге шолу жасалды. Жаңа анодтық материалдардың синтезі, алу әдістері, жұмыс істеу температурасы, электрохимиялық сипаттамалары, қарапайым қол жеткізу нүктесін алу және жаңа қосылыстар енгізу арқылы кейбір жетістіктерді көрсетуді, сондай-ақ осы нәтижелердің қысқаша мазмұнын ұсындық.

Отын элементтерінің әртүрлі түрлері арасында қатты оксидті отын элементтері (ҚООӘ) энергияны қайта өңдеудің тиімділігі, отынның икемділігі, пайдаланылған газдардың

жылу сапасы жылу сапасы, тұтастай қатты құрылымы, жоғары қуат тығыздығы, парниктік газдар шығарындыларының төмендігі, шуды азайту және қоршаған ортаға әсері сияқты бірнеше аспектілер бойынша ерекшеленеді [2]. Алайда ҚООЭ көптеп өндіру және қолдану оның негізгі компоненті оттекті-ионды өткізгіштігінің белгілі деңгейге жетуі кезіндегі жұмысшы температурасының (800-1000°C) жоғары болуы болып табылады. Жоғары температурада ҚООЭ компоненттерінің химиялық әсерлесуі мен деградациялық процестердің жылдамдығы арта түседі және электродты материалдардың термиялық қасиеттерінің үйлесімділігінің бұзылуы мәселесі туындай бастайды [3]. Сондықтан аталған мәселені шешу мақсатында әлемде көптеген зерттеушілер ҚООЭ арналған жаңа анодты материалдарды синтездеу және дамыту жұмыстарымен айналысады.

Гуденау және Хуанның ұсынысы бойынша ҚООЭ арналған анодты материалдар төмендегі 5 негізгі талапқа сәйкес келуі керек:

(1) Каталитикалық активтілігі: Көмірсутекті отындардың диссоциативті хемосорбциясы анодты катализаторлардың көмегімен болуы керек. Егер анод ретінде металл катализатор қолданылса диссоциативті отын үшфазалы шекараға (ҮФШ) берілуі керек. Аталған ҮФШ металл катализатор, электролит оксиді және газ фазасындағы отыннан тұрады. Бұл жағдайда хемосорбция процесі электронды отыннан металл катализаторы аумағына тасымалдайды.

(2) Электрон өткізгіштігі: Анодты материалдар сыртқы тізбектегі материал бетіне химиялық реакция нәтижесінде электрондар тасымалдау үшін электрон өткізгіштік қабілеті жақсы болуы керек. Металл экраны бар тоқ қабылдағыш электролит бетінің ауданы үлкен болғандықтан және анодта электрондар еркін қозғалу үшін қолданылады. Ал анодтағы резистивті шығындар электронды материалдардың болуына байланысты азайтылуы керек.

(3) Термиялық үйлесімділігі: ҚООЭ жоғары температурада жұмыс жасайтындықтан анодтың жылулық ұлғаюы химиялық және токпен байланыста болатын электролитпен сәйкес келуі керек.

(4) Химиялық тұрақтылығы: Анодтың электролитпен байланысы болғандықтан тотықсыздандырғыш ортасының әсеріне ұшырайды, сондықтан ол жұмысшы температурада химиялық тұрақты болуы керек.

(5) Кеуектілігі: Анод уақыт өте келе физикалық формасын сақтайтын кеуекті құрылымда дайындалуы керек. Анодтың үшфазалы шекарасы немесе электролиттің беті ауданы бойынша газ түріндегі отынмен мүмкіндігінше байланыста болуы керек. Сонымен қатар, анод бетімен физикалық байланыс жасайтын тоқ қабылдағыш бүкіл бетті жаппауы керек.

2-кесте

800-900°C температурада ҚООЭ үшін анодтық материалдардың поляризацияға төзімділігі мен электр өткізгіштігі

Анод	$\sigma_e$ (S·cm <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	Температура (°C)
Y <sub>0.3</sub> Ce <sub>0.7</sub> O <sub>2-δ</sub>	10	0.1	900
La <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.6</sub> TiO <sub>3</sub>	360	0.7	800
La <sub>0.35</sub> Sr <sub>0.65</sub> TiO <sub>3</sub> -Ce <sub>0.7</sub> La <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub> (7:3 моль)	40	0.2-0.4	800
La <sub>0.25</sub> Sr <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	3	0.1-0.3	800
Sr <sub>0.88</sub> Y <sub>0.08</sub> TiO <sub>3</sub>	64	1-10	800
Pr <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.7</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	-	0.16	900
Y <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.62</sub> Ti <sub>0.18</sub> O <sub>1.9</sub>	0.15	1-10	800
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> + 2 о.д % Pd	-	0.8	800
YSZ-40 о.д % CeO <sub>2</sub> + 1 о.д % Pd	-	0.26	900

Түрлі әдістермен синтезделген ұнтақтардан алынған анодтық материалдардың жарияланған жұмыстарына қысқаша шолу

Авторлар жұмыстары	Анодты материал	Синтез және алу әдісі	Қысқаша шолу
[5]	NiO/YSZ жұқа пленкасы	NiO реактивті магнетронды ортақ бүрку арқылы қондырылды	NiO/YSZ анодты функциональді қабатының (АФҚ) магнетронды бүркуінің анодтық субстраттағы отын элементінің сипаттамаларына әсері электрохимиялық талдау әдісімен расталды. Төмен температурада (600-700°C) ұяшық сипаттамалары қалыңдығы 2-4мм болатын NiO/YSZ АФҚ тұндыру арқылы арттырылды. Жартылай тотығу жағдайында 750°C температурада тоғыз редокс циклінен кейін, анодпен субстратта отынның жұмыстық кернеуі өзгерген жоқ және өнімділіктің төмендеуі энергия шығынын шамамен 11% құрады
[6]	Екіншілік перовскит $Sr_{1,9}VMoO_{6-d}$ (SVMO)	Қарапайым қатты фазалы реакция негізінде алынды	SVMO анодымен бірлік ұяшықтың меншікті қуаты $H_2$ , $CH_4$ , және құрамында 5ppm $H_2S$ бар 800°C температурада сәйкесінше 838, 829, 438 мВт/см <sup>2</sup> болды. SVMO анодының үш түрлі отынның тұрақтылығына ұяшықтың 50 циклынан кейін өнімділікті жоғалтуы өте шектеулі және көміртегі немесе күкірт анықталмаған, бұл көміртектің тұнуына және күкіртпен улануына өте тұрақты болатынын көрсетті.
[7]	$Sr_2Mg(Mo_{0,8}Nb_{0,2})O_{6-\delta}$ (SMMNb)	900°C температурада 10% $H_2/N_2$ атмосферасында қатты фазалы реакция негізіндегі күйдіру әдісімен алынды	SMMNb метанның ішінара тотығуы, сондай-ақ бірлескен реформинг реакциясы үшін жақсы активтілік көрсетті. Бірақта аталған материал YSZ және ScSZ негізіндегі цирконий диоксиді электролитімен әрекеттеседі. Авторлардың пікірінше, $H_2$ және $CH_4$ тотығулары үшін SMMNb төмен электрохимиялық белсенділік танытты алайда анодқа метан әсер еткен кезде көміртектің тотығуына жоғары төзімділік көрсетті.

[8]	$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ (LCFNb/SDC)	LCFNb/SDC анодтың наноөлшемді каталитикалық қабаттарын қалыптастыру үшін сіңіру әдісі қолданылды	LCFNb сіңдірілген аноды материал 700, 750 және 800°C температураларында сәйкесінше 370, 521 және 610 мВт/см <sup>2</sup> болатын максималды қуат тығыздығы анықталды, бұл LCFNb перовскитінде сыналған барлық температураларда анодты отын үшін каталитикалық белсенділік өте жоғары екенін көрсетеді. Сондай-ақ, авторлардың пікірінше LCFNb/SDC композиттік анодтары бар ұяшықтар синтез газда (CO:H <sub>2</sub> =1:1 көлемінде) және СО-ның таза ортасында жоғары қуат тығыздығын және тұрақтылығын көрсетті.
[9]	$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTF0,7)	Инфльтрация әдісімен алынды	Авторлардың зерттеуінің нәтижесінде бірлік анодты LSTF0,7 ұяшығы 800°C температурада Н <sub>2</sub> ортасында салыстырмалы түрде 401 мВт/см <sup>2</sup> болатын төмен қуат тығыздығын көрсетті. Композитті анодтары LSTF0,7 CeO <sub>2</sub> және Ni-CeO <sub>2</sub> -LSTF0,7 болатын ұяшықтардың ең жоғарғы меншікті қуаттары сәйкесінше бірдей жағдайда 612 мВт·см <sup>-2</sup> және 698 мВт·см <sup>-2</sup> болды.

Ұнтақтың беттік құрылымына және фазалық бөлінуіне дайындау әдісінің әсері синтездеу жағдайын таңдамас бұрын қарастырылуы тиіс негізгі факторлардың бірі болып табылады. 2-кестеде түрлі әдістермен синтезделген ұнтақтардан алынған бірнеше анодтық материалдардың қасиеттеріне қысқаша шолу келтірілген.

Металл және керамика композиттерін пайдаланып өткізгіштігі төмен болып келетін керамикалық анодтардың өткізгіштігін арттыруға болады. Екі қабатты құрылымдар да (анодтағы кеуекті өткізгіш қабат) тоқ жинауды және өткізгіштікті жақсартады. 1-кестеде Ni-YSZ үшін ең жақсы баламалы анодтық материалдар, сондай-ақ 800-900<sup>0</sup>С температурадағы максималды электронды өткізгіштігі мен поляризацияға төзімділігі көрсетілген [10].

### Қорытынды

Бұл шолу мақалада авторлар ҚООЭ компоненттері ретінде бірнеше жаңа материалдар ұсынды, мұнда негізінен ұяшықтардың өнімділігін, электрохимиялық сипаттамаларын, беттік құрылымын, меншікті қуатын және анодты материалдардың электр өткізгіштігін арттыруға басты назар аударылды. Авторлар анодты материалдарды синтездеуде әртүрлі әдістер қолданды. Аталған шолу мақалада Соловьев және бірлескен авторлар қолданған пленканы қондырудың магнетронды бүрку әдісін анодты материалдардың функциональды қабаттарының сипаттамаларын жақсартуда қолданылатын тамаша тәсіл ретінде ерекшелеп айтуға болады. NiO/YSZ анодты функциональді қабатының (АФК) магнетронды бүркуінің анодтық субстраттағы отын элементінің сипаттамаларына әсері электрохимиялық талдау әдісімен расталды. Төмен температурада (600-700°C) ұяшық сипаттамалары қалыңдығы 2-

4мм болатын NiO/YSZ АФҚ тұндыру арқылы арттырылды. Басқа авторлардың жұмыстары нәтижесінде анод материалының ұяшықтарының өнімділігі, электрохимиялық сипаттамалары, беттік құрылымы, меншікті қуат тығыздығы және электр өткізгіштігі артты сонымен қатар барлық синтезделген материалдар көміртектің тұнуы мен күкірттің улануына төзімді болды.

#### Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Wang W., Qu J., Zhao B., Yang G., Shao Z. Core-shell structured  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$  perovskite as a highly efficient and sulfurtolerant anode for solid-oxide fuel cells. *J.Mater.Chem A.* -2015.- Vol.3. - P.8545-51.
2. Дунюшкина Л.А. Введена в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. – Екатеринбург: УРО РАН.- 2015. -126с.
3. Wu X., Tian Y., Zhang J., Zuo W., Kong X., Wang J., et al. Enhanced electrochemical performance and carbon anticoking ability of solid oxide fuel cells with silver modified nickel-yttrium stabilized zirconia anode by electroless plating. *J Power Sources.*- 2016.- Vol. 301.- P.143-50.
4. Goodenough J.B., Huang Y.H., *Power Sources.*- 2007. - Vol.173
5. Solovyev A.A., Lebedynskiy A.M., Shipilova A.V., Ionov I.V., Smolyanskiy E.A., Lauk A.L., & Remnev G.E. Effect of magnetron sputtered anode functional layer on the anode-supported solid oxide fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy.* doi:10.1016/j.ijhydene.
6. Niu B., Jin F., Fu R., Feng T., Shen Y., Liu J., & He T. Pd-impregnated  $\text{Sr}_{1.9}\text{VMoO}_{6-\delta}$  double perovskite as an efficient and stable anode for solid-oxide fuel cells operating on sulfur-containing syngas. *Electrochimica Acta.* - 2018. - Vol.274. - P. 91–102.
7. Escudero M.J., Gómez de Parada I., Fuerte A., & Daza L. Study of  $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{Mo}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_{6-\delta}$  as anode material for solid oxide fuel cells using hydrocarbons as fuel. *Journal of Power Sources.* - 2013. - Vol. 243. - P. 654-660
8. Kong X., Zhou X., Tian Y., Wu X., Zhang J., Zuo W.,Guo Z. Efficient and stable iron based perovskite  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  anode material for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources.* - 2016. - Vol. 316. - P. 224–231.
9. Xu J., Zhou X., Dong X., Pan L., & Sun K. (2017). Catalytic activity improvement for efficient hydrogen oxidation of infiltrated  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  anode for solid oxide fuel cell. *Ceramics International.* - 2017. - Vol. 43. - P. 10750–10756.
10. Badwal S.P, Giddey S., Munnings C., Kulkarni A. Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells. *J. Aust. Ceram. Soc.*- 2014. - Vol. 50. -P. 23–37.